

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019701

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-432138  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

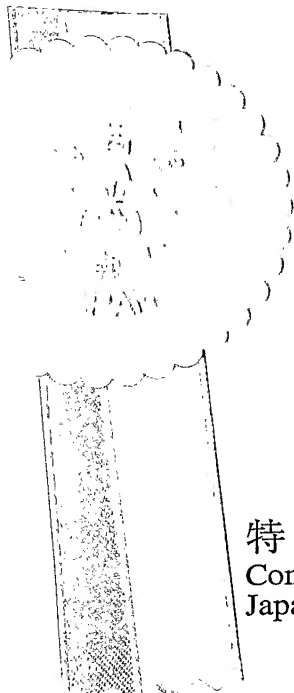
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 3 2 1 3 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 4 3 2 1 3 8 ]

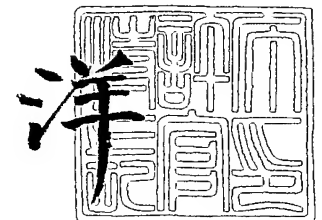
出      願      人            新日本理化株式会社  
Applicant(s):



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2 0 0 5 年    2 月    3 日

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 4 1 0

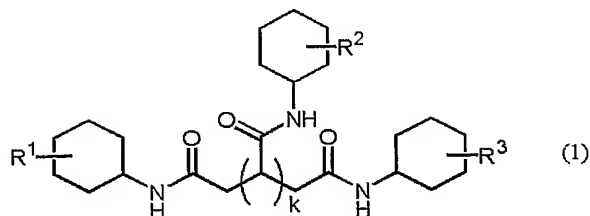
【書類名】 特許願  
【整理番号】 0333  
【提出日】 平成15年12月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内  
    【氏名】 石川 雅英  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内  
    【氏名】 仁賀 助宏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000191250  
    【氏名又は名称】 新日本理化株式会社  
    【代表者】 藤田 淳  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 036526  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

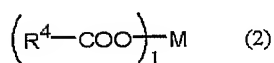
一般式 (1)

【化 1】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1～10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。 $k$ は 1 又は 2 の整数を表す。〕  
で表される少なくとも一種のアミド系化合物 (A)、及び一般式 (2)

【化 2】



〔式中、 $R^4$ は、分子内に 1 個以上の水酸基を有していてもよい炭素数 8～32 の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 $1$ は、1 又は 2 の整数を表し、 $1=2$  の場合、2 個の  $R^4$  は同一又は異なってもよい。 $M$ は 1 価又は 2 価の金属を表す。〕

で表される少なくとも一種の脂肪酸金属塩 (B) からなるポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤であって、(A) 成分：(B) 成分の重量比が、95：5～30：70 であるポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

【請求項 2】

一般式 (1) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が水素原子又はメチル基である請求項 1 に記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

【請求項 3】

一般式 (1) における  $k$  が 1 である請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

【請求項 4】

一般式 (2) における  $M$  が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属である請求項 1～3 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

【請求項 5】

脂肪酸金属塩の脂肪酸が、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸及び 12-ヒドロキシステアリン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の脂肪酸である請求項 1～4 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の結晶化速度制御剤を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 7】


ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対し、請求項 1～5 のいずれかに記載の結晶化速度制御剤を 0.01～10 重量部含有することを特徴とする請求項 6 に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られるポリオレフィン系樹脂成形体。

【請求項 9】

ポリオレフィン系樹脂組成物の成形時の結晶化速度を制御する方法であって、ポリオレ



フィン樹脂に（A）成分及び（B）成分を、（A）成分：（B）成分の重量比が、9 5 : 5 ~ 3 0 : 7 0 となるように配合することを特徴とするポリオレフィン系樹脂の結晶化速度を制御する方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤、該結晶化速度制御剤を含有する樹脂組成物及び樹脂成形体。

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤、該結晶化速度制御剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物、該樹脂組成物を成形して得られるポリオレフィン系樹脂成形体、及びポリオレフィン系樹脂組成物の成形時の結晶化速度を制御する方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリオレフィン系樹脂は、成形性、機械特性、電気特性等が優れているために、フィルム成形、シート成形、ブロー成形、射出成形等の素材として、様々な分野に応用されている。しかし、当該樹脂は、一般的には優れた物性を有しているものの、透明性、結晶性及び剛性が低いという問題点があった。これらの問題点を改善するために、アミド系化合物等を造核剤として活用する技術が提案されている（特許文献1-4）。

## 【0003】

これらアミド系化合物を含有するポリオレフィン系樹脂組成物は、結晶化速度が極めて速く、該組成物を射出成形すると短時間で、透明性、機械強度に優れた成形体を得ることができる。

## 【0004】

しかし、該ポリオレフィン系樹脂組成物をシート成形、フィルム成形、ブロー成形等の成形方法で成形すると、成形過程でシートやフィルムが破断する、成形品の厚みにムラがある、成形品の透明性が低い等の問題があり、未だこれらの問題点の十分な解決には至っていないのが現状である。

## 【0005】

【特許文献1】特開平6-192496号

【特許文献2】特開平7-242610号

【特許文献3】特開平7-278374号

【特許文献4】特開平8-100088号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的は、射出成形、シート成形、フィルム成形、ブロー成形等の種々の成形方法に好適に用いられるポリオレフィン系樹脂用の結晶化速度制御剤、該結晶化速度制御剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物組成物、及び該ポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られる、未分散物が少なく、透明性に優れた成形体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、かかる現状に鑑み、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン系樹脂に特定のアミド系化合物と特定の脂肪酸金属塩とを特定の重量比で配合することにより、該ポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化速度（結晶化完了時間）を制御できると共に、該ポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られる成形体が、未分散物が少なく、透明性に優れることを見出し、かかる知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

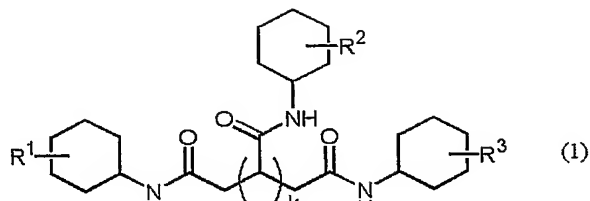
## 【0008】

即ち、本発明は、以下のポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化速度制御剤、該結晶化速度制御剤を含有してなる該樹脂組成物、該樹脂組成物を成形して得られる成形体、及びポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化速度を制御する方法を提供するものである。

## 【0009】

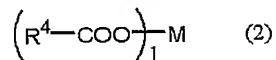
項1 一般式(1)

## 【化3】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。 $k$ は1又は2の整数を表す。]  
で表される少なくとも一種のアミド系化合物 (A)、及び一般式 (2)

## 【化4】



[式中、 $R^4$ は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8～32の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 $1$ は、1又は2の整数を表し、 $1=2$ の場合、2個の $R^4$ は同一又は異なってもよい。 $M$ は1価又は2価の金属を表す。]

で表される少なくとも一種の脂肪酸金属塩 (B) からなるポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤であって、(A)成分：(B)成分の重量比が、95：5～30：70であるポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

## 【0010】

項2 一般式 (1) における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が、水素原子又はメチル基である上記項1に記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

## 【0011】

項3 一般式 (1) における $k$ が1である上記項1又は2に記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

## 【0012】

項4 一般式 (2) における $M$ が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である上記項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

## 【0013】

項5 脂肪酸金属塩の脂肪酸が、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸及び12-ヒドロキシステアリン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪酸である上記項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤。

## 【0014】

項6 上記項1～5のいずれかに記載の結晶化速度制御剤を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

## 【0015】

項7 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、上記項1～5のいずれかに記載の結晶化速度制御剤を0.01～10重量部含有することを特徴とする上記項6に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

## 【0016】

項8 上記項6又は7に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られるポリオレフィン系樹脂成形体。

## 【0017】

項9 ポリオレフィン系樹脂組成物の成形時の結晶化速度を制御する方法であって、ポリオレフィン樹脂に(A)成分及び(B)成分を、(A)成分：(B)成分の重量比が、95：5～30：70となるように配合することを特徴とするポリオレフィン系樹脂の結晶化速度を制御する方法。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤、該結晶化速度制御剤を含む、射出成形、シート成形、フィルム成形、ブロー成形等の種々の成形方法に好適に用いることができるポリオレフィン系樹脂組成物、該ポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られる未分散物の少なく、透明性に優れた成形品、及び成形時の結晶化速度を制御する方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤

本発明のポリオレフィン系樹脂の結晶化速度制御剤は、一般式(1)で表される少なくとも一種のアミド系化合物(A)、及び一般式(2)で表される少なくとも一種の脂肪酸金属塩(B)からなり、(A)成分:(B)成分の重量比が95:5~30:70、好ましくは90:10~60:40、特に好ましくは90:10~70:30の範囲である。

(A)成分の重量比が95:5より大きいと結晶化速度(結晶化完了時間)の制御効果が得られにくく、一方、(A)成分の重量比が30:70より小さいと透明性が低下する傾向が見られる。

## 【0020】

(A)成分:アミド系化合物

本発明に係るアミド系化合物(A)は、所定の脂肪族ポリカルボン酸成分及び所定の脂環式モノアミン成分とを、従来公知の方法、例えば特開平7-242610号に記載の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。尚、ポリカルボン酸成分としては、ポリカルボン酸、その酸塩化物、該ポリカルボン酸と炭素数1~4の低級アルコールとのエステル等の誘導体を用いることができ、その製造方法には特に限定がなく、いずれの方法で製造されたものであってもよい。

## 【0021】

脂肪族ポリカルボン酸成分としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸が挙げられ、特に1, 2, 3-プロパントリカルボン酸が推奨される。

## 【0022】

脂環式モノアミン成分としては、炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシルアミンが挙げられ、具体的には、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、2-n-プロピルシクロヘキシルアミン、2-isopropylシクロヘキシルアミン、2-n-ブチルシクロヘキシルアミン、2-isobutylシクロヘキシルアミン、2-sec-butylシクロヘキシルアミン、2-tert-butylシクロヘキシルアミン、2-n-pentylシクロヘキシルアミン、2-n-hexylシクロヘキシルアミン、2-n-heptylシクロヘキシルアミン、2-n-octylアミン、2-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシルアミン、2-n-nonylシクロヘキシルアミン、2-n-decylシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、3-エチルシクロヘキシルアミン、3-n-プロピルシクロヘキシルアミン、3-isopropylシクロヘキシルアミン、3-n-ブチルシクロヘキシルアミン、3-isobutylシクロヘキシルアミン、3-sec-butylシクロヘキシルアミン、3-tert-butylシクロヘキシルアミン、3-n-pentylシクロヘキシルアミン、3-n-hexylシクロヘキシルアミン、3-n-heptylシクロヘキシルアミン、3-n-octylアミン、3-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシルアミン、3-n-nonylシクロヘキシルアミン、3-n-decylシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、4-エチルシクロヘキシルアミン、4-n-プロピルシクロヘキシルアミン、4-isopropylシクロヘキシルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシルアミン、4-isobutylシクロヘキシルアミン、4-sec-butylシクロヘキシルアミン、4-tert-butylシクロヘキシルアミン、4-n-pen



チルシクロヘキシルアミン、4-n-ヘキシルシクロヘキシルアミン、4-n-ヘプチルシクロヘキシルアミン、4-n-オクチルアミン、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシルアミン、4-n-ノニルシクロヘキシルアミン、4-n-デシルシクロヘキシルアミン等が例示される。

#### 【0023】

これらの中でも、シクロヘキシルアミンと、置換基として炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、特にメチル基を有するシクロヘキシルアミンが好ましい。また、置換基が炭素数2~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基の場合、その置換位置は2位が好ましい。これらの置換基を有する好ましいシクロヘキシルアミンの具体例としては、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、2-n-プロピルシクロヘキシルアミン、2-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、2-n-ブチルシクロヘキシルアミン、2-iso-ブチルシクロヘキシルアミン、2-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミン等の2-アルキル(炭素数1~4)シクロヘキシルアミンが挙げられる。

#### 【0024】

上記アルキルシクロヘキシルアミンは、シス体、トランス体及びこれら立体異性体の混合物のいずれでもよいが、シス体：トランス体の比率が50：50~0：100の範囲が好ましく、特に35：65~0：100の範囲が好ましい。

#### 【0025】

これら脂環式モノアミン成分は単独で又は2種以上を混合してアミド化に供することができる。

#### 【0026】

##### 好ましいアミド化合物

本発明に係るアミド系化合物の中でも、一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であるアミド系化合物は、造核作用が高く好ましい。

#### 【0027】

上記の好ましいアミド系化合物の中で、脂肪族ポリカルボン酸成分が1, 2, 3-プロパントリカルボン酸である、アミド系化合物の具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)。

キシルアミド) 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-tert-ブチルシクロヘキシルアミド) 等が挙げられる。

#### 【0028】

脂肪族ポリカルボン酸成分が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸である好ましいアミド系化合物の具体例としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-tert-ブチルシクロヘキシルアミド) 等が挙げられる。

#### 【0029】

これら好ましいアミド系化合物の中でも、一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が水素原子又はメチル基である、アミド系化合物は、造核作用が特に高く、また、原料入手が容易な点から好ましい。具体的には、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (4-メチルシクロヘキシルアミド) が例示され、なかでも特に1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) が好ましい。

#### 【0030】

本発明に係るアミド系化合物の結晶系は、本発明の効果が得られる限り特に限定されず、六方晶、単斜晶、立方晶等の任意の結晶系が使用できる。これらの結晶も公知であるか又は公知の方法に従い製造できる。

#### 【0031】

本発明に係るアミド系化合物は、若干不純物を含むものであってもよい。一般式(1)で表されるアミド化合物の純度が90重量%以上、好ましくは95重量%以上、特に好ましくは97重量%以上が推奨される。不純物としては、反応中間体又は未反応体由来のモノアミドジカルボン酸若しくはそのエステル、ジアミドモノカルボン酸若しくはそのエステルなどが例示される。

#### 【0032】

本発明に係るアミド系化合物の粒径は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、溶融樹脂に対する溶解速度又は分散性の点からできる限り粒径が小さいものが好ましく、通常、レーザー回折光散乱法で測定した最大粒径が200 $\mu$ m以下、好ましくは100 $\mu$ m以下、さらに好ましくは50 $\mu$ m、特に好ましくは10 $\mu$ m以下である。

#### 【0033】

最大粒子径を上記範囲内に調製する方法としては、この分野で公知の慣用装置を用いて微粉碎し、これを分級する方法等が挙げられる。具体的には、流動層式カウンタージェットミル100AFG(商品名、細川ミクロン社製)、超音速ジェットミルPJM-200(商品名、日本ニューマチック社製)等を用いて微粉碎並びに分級する方法が例示される。

#### 【0034】

##### (B) 成分：脂肪酸金属塩

本発明にかかる脂肪酸金属塩(B)は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8~32、好ましくは炭素数10~18の飽和若しくは不飽和脂肪族モノカルボン酸と、一価若しくは二価の金属とから得られる脂肪酸金属塩である。該脂肪酸金属塩は、通常市販品を用いることができる他、例えば、脂肪族モノカルボン酸と、金属又はその塩化物、酸化物若しくは水酸化物とを用いて、ポリオレフィン系樹脂中で、当該脂肪酸金属塩が生成し得る形態で用いてもよい。

#### 【0035】

上記脂肪族モノカルボン酸としては、具体的には、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンヌ酸、ヘントリアコンヌ酸、ドトリアコンヌ酸等の飽和モノカルボン酸；オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセ酸、ノナコセン酸等の不飽和モノカルボン酸；12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸等の水酸基を有する脂肪族モノカルボン酸が例示され、中でも、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸が推奨される。これらの脂肪族モノカルボン酸は、1種又は2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0036】

一般式(2)における金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第II B族等の一価又は二価の金属が例示され、その中でも、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。特に、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛が推奨される。これらの金属は1種又は2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0037】

好ましい脂肪酸金属塩

好ましい脂肪酸金属塩としては、ポリオレフィン系樹脂組成物に比較的高い結晶化温度を与える点から、上記脂肪族モノカルボン酸と一価金属、特に、ナトリウム、カリウムとの脂肪酸一価金属塩が好ましい。また、アミド系化合物のポリオレフィン系樹脂に対する溶解性・分散性を向上させる効果に優れる点から、脂肪族モノカルボン酸と二価金属、特にカルシウム、マグネシウム、亜鉛との脂肪酸二価金属塩が好ましい。

#### 【0038】

また、耐熱性及び入手容易性の点から、脂肪族モノカルボン酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸及び12-ヒドロキシステアリン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸が好ましい。

#### 【0039】

脂肪酸一価金属塩の好ましい具体例としては、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム等が挙げられる。

#### 【0040】

脂肪酸二価金属塩の好ましい具体例としては、ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛及びオレイン酸亜鉛等が挙げられる。

#### 【0041】

これらの脂肪酸金属塩は、それぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

#### 【0042】

##### 好ましい結晶化速度制御剤

好ましい結晶化速度制御剤としては、上記の好ましい(A)成分と好ましい(B)成分夫々から選ばれる組み合わせが挙げられる。中でも、(A)成分が、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)並びに1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)からなる群より選ばれる少なくとも1種、及び(B)成分が、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、並びにステアリン酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種である組み合わせが特に推奨される。

#### 【0043】

上記の好ましい組み合わせとして、(B)成分が脂肪酸一価金属塩である好ましい組み合わせの具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸ナトリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸カリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸ナトリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸ナトリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸ナトリウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

#### 【0044】

(B) 成分が脂肪酸二価金属塩である好ましい組み合わせの具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸カルシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸マグネシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸亜鉛、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カルシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸マグネシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸亜鉛、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カルシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸マグネシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸亜鉛、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カルシウム、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸マグネシウム+1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

#### 【0045】

本発明の結晶化速度制御剤は、ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度を制御するだけでなく、アミド系化合物のポリオレフィン系樹脂への分散性・溶解性も改善することもできる。

#### 【0046】

特に、アミド系化合物と脂肪酸金属塩を予め混合することにより、その効果が顕著になる傾向にある。その混合方法として、特に制限がなく、粉体のまま混合する方法、脂肪酸金属塩の融点以上で混合する方法、アミド系化合物と脂肪酸金属塩を、溶媒中で溶解又分散した状態で混合し、溶媒を留去乾燥した後、必要に応じて造粒、粉碎、解砕する方法などが例示され、その形態も特に制限はなく、一般的な粉末状、粒状、或いは顆粒状タブレット、ペレット状などの造粒物の形態など任意に選択することができる。

#### 【0047】

粉末若しくは粒状の場合、その粒径は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、熔融樹脂に対する溶解速度又は分散性の点からできる限り粒径が小さいものが好ましく、通常、レーザー回折光散乱法で測定した最大粒径が、200  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは50  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0048】

顆粒状、タブレット、ペレットなどの造粒物の場合には、任意の形状、粒径を選択することができ、これらは、公知の造粒機、粉碎機・解砕機、分級機などを用いて製造することができる。

#### 【0049】

造粒機としては、乾式又は湿式押出造粒機、混合攪拌造粒機、タブレットマシン、乾式圧縮ロール造粒機、球形整粒機が、粉碎機・解砕機としては、ピンミル、ジェットミル、パルペライザー、カッターミル、ハンマーミル、プレーナクラッシャー、ニブラーが、分級機としては、振動篩分機、風力分級機などが例示される。

#### 【0050】

また、アミド系化合物及び脂肪酸金属塩以外にも、必要に応じてポリオレフィン用改質剤を、本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

#### 【0051】

上記ポリオレフィンポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」(2002年1月)に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾテトラゾール系化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオ

ウ系化合物等)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪酸アמיד、シリコン油、ロジン誘導体等)、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤(ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等)、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。その添加量は、本発明の所定の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されない。

#### 【0052】

これらの他の成分を配合する場合は、特に限定されないが、例えば、アミド系化合物、脂肪酸金属塩及び他の成分をドライブレンダーして均一混合物とする等の方法が好ましい。

#### 【0053】

##### ポリオレフィン系樹脂組成物

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、上記本発明の結晶化速度制御剤を、ポリオレフィン系樹脂に常法に従って配合することにより得られる。

#### 【0054】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法は、所望の該樹脂組成物が得られれば特に限定されることなく、常法を用いることができる。例えば、ポリオレフィン系樹脂(粉末、フレーク又はペレット)、本発明の結晶化速度制御剤、及び必要に応じて前述のポリオレフィン用樹脂改質剤を、慣用の混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等を用いて混合したブレンドタイプのポリオレフィン系樹脂組成物を得る方法、又は、このブレンドタイプのポリオレフィン系樹脂組成物を、慣用の混練機、例えば、一軸又は二軸の押し出し機等を用いて、通常160~300℃、好ましくは180~280℃、特に好ましくは200℃~260℃の温度で熔融混練し、押し出されたストランドを、冷却し、得られたストランドをカッティングすることでペレットタイプとする方法が例示される。

#### 【0055】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物中の、結晶化速度制御剤の含有量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、広い範囲から適宜選択することができる。通常、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、本発明の結晶化速度制御剤を0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~2重量部含有することが推奨される。これらの範囲内で配合することにより十分に本発明の効果を得ることができる。

#### 【0056】

ポリオレフィン系樹脂に対する本発明の結晶化速度制御剤の添加方法としては、慣用されている装置、例えば、1軸又は2軸の押出機等を用いる一段添加法が好ましいが、2~15重量%程度の高濃度マスターバッチの形態による2段添加法を採用しても何ら差し支えない。また、本発明の結晶化速度制御剤を構成するアミド系化合物(A)と脂肪酸金属塩(B)は、(A)成分:(B)成分の重量比が、95:5~30:70の範囲であるポリオレフィン系樹脂組成物が得られる限り、ポリオレフィン系樹脂に対し、同時に添加しても別々に添加してもよい。

#### 【0057】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン50重量%以上、好ましくは70重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー

、メチルペンテン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

#### 【0058】

上記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性がある場合は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

#### 【0059】

上記コポリマーを構成し得るモノマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の炭素数2～12の $\alpha$ -オレフィン、1,4-エンドメチレンシクロヘキセン等のビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

#### 【0060】

かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(テトラエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

#### 【0061】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下、「MFR」と略記する。JIS K 7210-1995)は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01～200g/10分、好ましくは0.05～100g/10分である。

#### 【0062】

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知の前記ポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

#### 【0063】

かくして得られる本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、成形加工時の結晶化速度が制御され、該樹脂組成物を成形して得られる最終製品に未分散物が少なく、透明性に優れた有用なポリオレフィン系樹脂組成物である。

#### 【0064】

従って、本発明は、ポリオレフィン系樹脂組成物の成形時の結晶化速度を制御する方法であって、ポリオレフィン系樹脂に、(A)成分及び(B)成分を、(A)成分:(B)成分の重量比が95:5～30:70となるよう配合することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化速度(結晶化完了時間)を制御する方法を提供するものでもある。

#### 【0065】

結晶化完了時間は、(A)成分と(B)成分の総重量又はその比率、(B)成分の種類等を適宜選択することにより調整することができ、目的とする成形方法に合わせて任意の結晶化完了時間を選ぶことができる。本発明における結晶化完了時間インデックスは、ポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化完了時間 $t_1$ (min)と脂肪酸金属塩を併用しないポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化完了時間 $t_0$ (min)の比 $t_1/t_0$ (以下、「 $t_1/t_0$ 」と略記する。)で求められ、その値は、ポリオレフィン系樹脂の種類、成形機、成形条件などによって異なり、一概には言えないが、通常1.05～1.0の範囲である。

#### 【0066】

例えば、射出成形の場合、成形サイクルが短く、短時間で金型から離型させる必要があるため、結晶化完了時間が短く、結晶化温度が高いポリオレフィン系樹脂を用いることが



好ましい。具体的には、結晶化完了時間インデックス ( $t_1/t_0$ ) は、1.05~3 の範囲であり、また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化温度  $T_1$  (°C) と、脂肪酸金属塩を併用しないポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化温度  $T_0$  (°C) との差 ( $T_0 - T_1$ )、が 10°C 未満、特に 5°C 未満が推奨される。かかる成形方法には、ポリオレフィン系樹脂に (A) 成分及び (B) 成分を、(A) 成分: (B) 成分の重量比が 95:5~80:20、特に、90:10~70:30 となるように配合して得られる、特に (B) 成分として脂肪酸一価金属塩を用いて得られる、ポリオレフィン系樹脂組成物を使用することが好ましい。

#### 【0067】

フィルム成形、シート成形、ブロー成形等の場合には、自己支持性と延伸性を有し、且つ成形可能な結晶化速度が求められるため、結晶化完了時間が長く、結晶化温度が低いことが好ましい。具体的には、結晶化完了時間インデックス ( $t_1/t_0$ ) が、1.2~10、特に、1.3~10 である。また、( $T_0 - T_1$ ) が 5°C 以上、好ましくは  $T_0 - T_1 > 10$ °C が推奨される。かかる成形方法には、ポリオレフィン系樹脂に、(A) 成分及び (B) 成分を、(A) 成分: (B) 成分の重量比が 90:10~60:40 となるように配合して得られる、特に (B) 成分として脂肪酸二価金属塩を用いて得られる、ポリオレフィン系樹脂組成物を使用することが好ましい。

#### 【0068】

尚、ここでいう結晶化完了時間とは、示差走査熱分析装置を用いて、ポリオレフィン系樹脂組成物を熔融状態から 120°C まで急冷し、ポリオレフィン系樹脂組成物を熔融状態からポリオレフィン系樹脂組成物の融点以下まで急冷した際の経時発熱曲線及びベースラインの接線の交点から求められる時間である。

#### 【0069】

##### ポリオレフィン系樹脂成形体

本発明の成形体は、上記本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を、慣用されている成形法に従って成形することにより得られる。本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、結晶化速度が制御されているので、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、シート成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用でき、成形条件としては、従来採用されている条件が広い範囲から適宜選択できる。

#### 【0070】

こうして得られた本発明のポリオレフィン系樹脂成形体は、従来、リン酸金属塩類、カルボン酸金属塩類、ベンジリデンソルビトール類等を核剤として配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスプレイ用注射器、輸液・輸血セット、採血器具等の医療用器具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材として好適である。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物より得られる成形体の結晶化温度 (°C)、結晶化完了時間 (min)、ヘイズ値 (%) 及び分散性 (白点数) を以下の方法により測定し、評価した。

##### (1) 結晶化温度 (°C)

示差走査熱量計 (商品名「DSC7」、パーキンエルマー社製) を用いて、JIS K-7121 に準じて測定し、発熱のピーク温度を測定した。結晶化温度 ( $T_c$ ) が高い程



、結晶化速度が速く、成形サイクルを短くすることができ、一方、結晶化温度が低い程、結晶化速度が遅く、成形サイクルを長くできることを示す。

(2) 結晶化完了時間 (min)

示差走査熱量計 (商品名「DSC7」、パーキンエルマー社製) を用いて、ポリオレフィン樹脂組成物を熔融状態から 120℃まで急冷し、120℃での等温結晶化させた際の、発熱曲線及びベースラインの接線の交点から得られる結晶化完了時間を測定した。結晶化完了時間が長い程、成形可能な時間が長いことを示す。

(2) 結晶化完了時間 (min)

示差走査熱量計 (商品名「DSC7」、パーキンエルマー社製) を用いて、ポリオレフィン樹脂組成物を熔融状態から 120℃まで急冷し、120℃での等温結晶化させた際の、発熱曲線及びベースラインの接線の交点から得られる結晶化完了時間を測定した。結晶化完了時間が長い程、成形可能な時間が長いことを示す。

(3) 結晶化完了時間インデックス ( $t_1/t_0$ )

結晶化完了時間インデックス ( $t_1/t_0$ ) は、アミド系化合物のみを用いた樹脂組成物の結晶化完了時間  $t_0$  と脂肪酸金属塩を併用した樹脂組成物の結晶化完了時間  $t_1$  との比 ( $t_1/t_0$ ) として算出した。

(4) ヘイズ値 (%)

東洋精機製作所製のヘイズメーターを用いて、JIS K-6714、JIS K-6717 に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れていることを示す。

(5) 分散性

5 cm x 5 cm x 1 mm のテストピース 10 枚中の未分散又は未溶解のアミド系化合物による白点の数を目視で測定し 1 枚あたりの平均値を求めて、下記判定を行った。

判定: 白点数

◎: 0.5 個/枚以下

○: 1 個/枚以下

△: 1 個/枚より多い

【0072】

製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管及びガス導入口を備えた 500 ml の 4 ツ口フラスコに 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸 (以下「PTC」と略記する。) 9.7 g (0.055 モル) と N-メチルピロリドン 100 g を秤取り、窒素雰囲気下、室温にて攪拌しながら PTC を完全溶解させた。続いて、2-メチルシクロヘキシルアミン (トランス体: シス体 = 74.3 : 25.7、GLC 面積%) 20.5 g (0.1815 モル)、亜リン酸トリフェニル 56.3 g (0.1815 モル)、ピリジン 14.4 g (0.1815 モル) 及び N-メチルピロリドン 50 g を加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら 100℃で 4 時間反応を行った。冷却後、反応溶液をイソプロピルアルコール 500 ml と水 500 ml の混合溶液中にゆっくり注ぎ込み、約 40℃で 1 時間攪拌後、析出した白色沈殿物を濾別した。更に、得られた白色固体を約 40℃のイソプロピルアルコール 500 ml で 2 回洗浄した後、100℃、133 Pa にて 6 時間乾燥した。

得られた乾燥物を乳鉢で粉碎し、目開き 106  $\mu$ m の標準篩い (JIS Z-8801 規格) に通して、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) (以下、「PTC-2MeCHA」と略記する) 18.8 g (収率 74%) を得た。

【0073】

製造例 2

2-メチルシクロヘキシルアミンに代えて、3-メチルシクロヘキシルアミン (トランス体: シス体 = 75.4 : 24.6、GLC 組成%) を用いた以外は製造例 1 と同様に行い、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド) (以下、「PTC-3MeCHA」と略記する。) 15.5 g (収率 61%) を得た。

【0074】

## 製造例 3

2-メチルシクロヘキシルアミンに代えて、4-メチルシクロヘキシルアミン（トランス体：シス体＝58.4：41.6、GLC組成%）を用いた以外は製造例1と同様に行い、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ（4-メチルシクロヘキシルアミド）（以下、「PTC-4MeCHA」と略記する。）9.7g（収率38%）を得た。

【0075】

## 製造例 4

2-メチルシクロヘキシルアミンに替えてシクロヘキシルアミンを用いた以外は製造例1と同様に行い、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド（以下、「PTC-CHA」と略記する。）17.3g（収率75%）を得た。

【0076】

## 製造例 5

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸に代えて、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸12.9g（0.055モル）を用いた以外は、製造例1と同様にして行い、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ（2-メチルシクロヘキシルアミド）（以下、「BTC-2MeCHA」と略記する。）21.3g（収率63%）を得た。

【0077】

## 実施例 1

エチレン含量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂（MFR＝20g/10分、以下、「r-PP」と略記する。）100重量部に対して、アミド系化合物として製造例1で調製したPTC-2MeCHA0.2重量部と、脂肪酸金属塩として、ステアリン酸カルシウム0.05重量部を添加し、更に、テトラキス〔メチレン-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（チバスペシャルティーケミカルズ社製、商品名「IRGANOX1010」）0.05重量部及びテトラス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト（チバスペシャルティーケミカルズ社製、商品名「IRGAFOS168」）0.05重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで1000rpm、5分間ドライブレンドした。

次に、樹脂温度240℃で直径20mmの一軸押出機を用いて熔融混練して、押し出されたストランドを水冷し、次に得られたストランドを切断してペレット状ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。

得られたペレットを樹脂温度240℃、金型温度40℃の条件下で射出成形し、ポリオレフィン系樹脂成形体（試験片）を調製した。得られた試験片の結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値（1mm）及び分散性を測定した。その結果を表1に示した。

【0078】

## 実施例 2-9

脂肪酸金属塩を表1記載の化合物に変更した以外は、実施例1と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表1に示した。

【0079】

## 実施例 10

アミド系化合物として、製造例2で調製したPTC-3MeCHAを用いた以外は、実施例1と同様にして行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表1に示した。

【0080】

## 実施例 11

アミド系化合物として、製造例3で調製したPTC-4MeCHAを用いた以外は、実施例1と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表1に示した。

【0081】

## 実施例 12

アミド系化合物として、製造例 4 で調製した PTC-CHA を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0082】

## 実施例 13

アミド系化合物として製造例 5 で調製した BTC-2MeCHA を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0083】

## 実施例 14

ステアリン酸カルシウムに代えて、ステアリン酸カリウムを用いた以外は、実施例 13 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0084】

## 比較例 1

脂肪酸金属塩を用いない以外は、実施例 1 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0085】

## 比較例 2-4

脂肪酸金属塩に代えて、表 1 記載の添加剤を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0086】

## 比較例 5

脂肪酸金属塩を用いない以外は、実施例 10 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性値を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0087】

## 比較例 6

脂肪酸金属塩を用いない以外は、実施例 11 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性値を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0088】

## 比較例 7

脂肪酸金属塩を用いない以外は、実施例 12 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0089】

## 比較例 8

脂肪酸金属塩を用いない以外は実施例 13 と同様に行い、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0090】

## 比較例 9

アミド系化合物及び脂肪酸金属塩を用いない他は実施例 1 と同様にして、結晶化温度、結晶化完了時間、結晶化完了時間インデックス、ヘイズ値及び分散性を測定した。その評価結果を表 1 に示した。

【0091】

【表1】

	アミド系化合物(A)	添加量 重量部	脂肪酸金属塩(B) 又は添加剤	添加量 重量部	(A)+(B) 総添加量		(A):(B) 重量比	結晶化温度 °C	結晶化完了時間 min	結晶化完了時間 インデックス t1/t0	ヘイズ値 %	分散性 白点
					重量部	重量部						
実施例1	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	105	2.94	3.13	14	◎
実施例2	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.02	0.22	0.22	91:9	108	1.40	1.49	14	◎
実施例3	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.01	0.21	0.21	95:5	117	1.00	1.06	14	◎
実施例4	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸マグネシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	106	4.51	4.80	14	◎
実施例5	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸亜鉛	0.05	0.25	0.25	80:20	107	2.62	2.79	14	◎
実施例7	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸ナトリウム	0.05	0.25	0.25	80:20	116	1.41	1.50	13	○
実施例8	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリン酸カリウム	0.05	0.25	0.25	80:20	117	1.06	1.13	13	◎
実施例9	PTC-2MeCHA	0.2	12-ヒドキシステアリン酸カルシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	115	1.36	1.45	13	◎
実施例10	PTC-3MeCHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	106	3.77	1.69	25	◎
実施例11	PTC-4MeCHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	107	2.94	1.48	19	◎
実施例12	PTC-CHA	0.2	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.25	0.25	80:20	106	2.32	2.80	18	◎
実施例13	BTC-2MeCHA	0.1	ステアリン酸カリウム	0.05	0.15	0.15	80:20	115	1.74	1.09	25	○
実施例14	BTC-2MeCHA	0.1	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.15	0.15	80:20	114	1.82	1.14	25	◎
比較例1	PTC-2MeCHA	0.2	—	—	—	—	—	117	0.94	1.00	14	△
比較例2	PTC-2MeCHA	0.2	ポリエチレンワックス	0.05	0.2	0.2	—	118	0.91	0.97	12	◎
比較例3	PTC-2MeCHA	0.2	ステアリンアルコール	0.05	0.2	0.2	—	117	0.92	0.98	13	○
比較例4	PTC-2MeCHA	0.2	グリセリンモノステアレート	0.05	0.2	0.2	—	118	0.94	1.00	12	◎
比較例5	PTC-3MeCHA	0.2	—	—	0.2	0.2	—	112	2.23	1.00	25	△
比較例6	PTC-4MeCHA	0.2	—	—	0.2	0.2	—	113	1.99	1.00	19	△
比較例7	PTC-CHA	0.2	—	—	0.25	0.25	—	119	0.83	1.00	18	△
比較例8	BTC-2MeCHA	0.1	—	—	0.1	0.1	—	116	1.59	1.00	27	△
比較例9	—	—	—	—	—	—	—	99	>10	—	74	—

## 【0092】

表1の結果から、以下の事項が明かである。

(1) 結晶化完了時間

本発明のアミド系化合物と脂肪酸金属塩からなる結晶化速度制御剤を用いることによりポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化完了時間を制御することができる。しかし、アミド系化合物にポリエチレンワックス、ステアリルアルコール又はグリセリンステアレートを併用しても結晶化完了時間を制御することはできない。即ち、アミド系化合物と脂肪酸金属塩の組み合わせにおいてのみ、該樹脂組成物に対する分散性の改善効果の他に、該樹脂組成物の結晶化速度を制御する効果を有していることは明らかである。

(2) 結晶化温度

本発明のアミド系化合物と脂肪酸金属塩からなる結晶化速度制御剤を用いることにより、アミド系化合物を単独又は他の添加剤と併用したポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化温度と比べて、低下させることもできる。

(3) ヘイズ値及び分散性

アミド系化合物は脂肪酸金属塩、特に脂肪酸二価金属塩と併用することによりポリオレフィン系樹脂に対する溶解性・分散性が向上するため、該ポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られる成形体は、未分散物が少なく、透明性に優れる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0093】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、結晶化温度及び結晶化速度を制御することができるため、射出成形、フィルム成形、ブロー成形、押出成形等に好適に用いることができる。また、該ポリオレフィン系樹脂組成物を成形して得られた成形体は、未分散物が少なく、透明性に優れるため医療用器具類、食品・植物等の包装物、各種ケース類、食品包装容器、電子レンジ用容器、雑貨、文具、電気・機械部品、自動車用部品等の素材として用いることができる。

出願人 新日本理化株式会社

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂の結晶化速度を制御する剤、該結晶化速度制御剤を含有する種々の成形方法で成形可能なポリオレフィン系樹脂組成物及び該樹脂組成物を成形して得られる未分散が少なく透明性に優れた成形体を提供すること。

【解決手段】 アミド系化合物（A）及び脂肪酸金属塩（B）からなるポリオレフィン系樹脂用の結晶化速度制御剤であって、（A）成分：（B）成分の重量比が 9 5：5～3 0：7 0 からなる結晶化速度制御剤を、ポリオレフィン系樹脂に配合し、得られた樹脂組成物を成形する。



特願 2 0 0 3 - 4 3 2 1 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 9 1 2 5 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地

氏 名

新日本理化株式会社